石炭の炭化初期段階に関する研究 (XI)

—石炭の膨潤にともなう ESR の変化—

—昭和 43 年 5 月 14 日 受理—

京都大学工学部 横 川 親 雄

1. 緒 言

著者はさきに各種石炭化度の石炭17種(C73~93%)を試料として、これをエチレンジアミン、ピリジンなどの有機溶剤中に常温で浸漬した場合にみられる ESR の変化について報告した¹⁾。すなわちこの場合、スピン濃度は褐炭では増大し、瀝青炭では減少するが、この変化の程度は試料石炭の石炭化度と密接に関係していることを明らかにした。また吸収曲線の形や飽和効果にも著しい変化が認められたが、これらの変化の多くはスピン濃度の変化と同様に可逆的であり、溶剤をメタノールや塩酸で洗い去ると旧に復することを報告した。

本報告は、溶剤を比較的高温で作用させ、石炭を十分に膨潤させた場合の ESR の変化について述べ、前報に引き続いて溶剤の作用機構ならびに石炭中のスピンセンターの性格について考察を加えようとするものである。

2. 実 験

2-1 試料石炭

試料石炭としては前報¹⁾に記載したものほかに、Southern Bell および New River 炭の小塊からそれぞれ Vitrain および Fusain と思われる部分を取り出して供試した*。これらの試料は資源技術試験所の木村英雄博士により顕微鏡下で観察され、それぞれ Vitrain あるいは Fusain に富んでいることが証明された。詳細は別報に譲る。

2-2 各種溶剤および試薬

いずれも市販の特級または分析用保証試薬をそのま

* 前報より引き続いて用いた試料炭は重液分別によつて Vitrain 部分を濃縮したものである²⁾が、この試料は比較的多量に調製されたものであつて組織学的には必ずしも高純度の Vitrain であるとはいえない。Southern Bell と New River 炭の小塊についてこれを肉眼で詳細に観察すると Fusain と思われる部分が認められたので、この部分を針の先でかき落して Fusain の試料とした。また同じ小塊から Vitrain とと思われる部分を取り出した。

ま使用した。

2-3 ESR 測定法

前報¹⁾と同じである。ただし、試料管としては内径 1.5~2.0mm、長さ 150mm の硬質ガラス製小形試験管を用いた。試料管底部に試料炭約 2mg を入れて ESR を測定した。溶剤を加えて試料炭を溶剤中に沈め、試料管の上端を融封して空気浴に入れ、所定温度で所定時間加熱したのち室温まで冷却し、再び ESR を測定した。つぎに試料管の上端を開き、注射器を用いてメタノールを注入し、傾瀉法に準じて試料石炭を洗浄した。すなわち、メタノールを入れて放置すると被抽出物はコロイド状沈殿となつて沈降するので、上澄液を注意深く注射針で吸い出した。この操作を数回繰り返したのち、塩基性溶剤の場合には 1N-HCl で同様に洗い、さらにメタノールで洗浄したのち再び ESR を測定した。

2-4 相対スピン濃度の計算法

走査速度 200 Gauss/15min., チャート送り速度 60 mm/min の条件で記録された一次微分曲線をもとにして次式により相対吸収強度を計算し、これがスピン濃度に比例するものとした。

$$\text{相対吸収強度} = (\Delta H_{msl})^2 \times (\text{ピーク間高さ})$$

マイクロ波電力を 1.5mW、磁場変調を 1 Gauss と一定に保ち、空洞共振器内に固定した Mn^{++} の吸収強度 (ピーク間高さ) を内部標準として Q 値の変化を補償し、溶剤処理前後の吸収強度 (スピン濃度) を比較した**。

3. 実験結果

3-1 ESR スペクトルの一般的特徴

試料石炭にエチレンジアミン、ピリジン、シクロヘ

** 一次微分曲線を図式積分して吸収曲線を求め、その面積を測定して上述の結果と比較した。多くの場合両者は誤差 5% 以内で一致した。鋭い吸収線を含む複合シグナルが現われる場合があり (Fig. 4 参照)、この場合には積分法が困難になるので、相対スピン濃度の計算はすべて上式によることとした。

キサノン、キノリンおよびジメチルスルホオキシドなどの溶剤を加え、140~260°C に 1~3hr 加熱し、冷却したのち常温で ESR を測定した。いずれの試料にあつても、前報¹⁾と同様に g 値は 2.002 附近にあり、ただ一つの幅広い ($\Delta H_{msl}=4\sim 7$ Gauss) シグナルを与えた。しかし、溶剤の種類および処理温度によつては線幅が変化し、また外国炭ではきわめて鋭い異種の吸収線を含む複合スペクトルが出現することがある。これらの特殊な現象については後述する。

3-2 エチレンジアミン、ピリジンおよびシクロヘキサノンの作用

試料炭にエチレンジアミン、ピリジンあるいはシクロヘキサノンを加え、140°C に 3hr 加熱して ESR を観察した。以下に前報¹⁾に準じて各項目に分けて述べる。

3-2-1 相対スピンの濃度の変化

各試料炭の溶剤処理後の相対スピン濃度を試料炭の C% に対して点綴すると Fig. 1, 2 および 3 のようになる。いずれの試料炭についても原試料炭の相対スピン濃度 (空气中で測定したもの) を 100 としてあるから、天北炭 (Fig. 2, 3) を除いていずれの場合にも溶剤処理によつて相対スピン濃度が減少することがわかる。その減少の程度は常温処理の場合¹⁾に比して大きく、C78%~86%の石炭にあつてはエチレンジアミン

Fig. 1 Variation of spin concentration by immersion in ethylene diamine at 140°C for 3 hours and by wash with methanol and N-hydrochloric acid

Fig. 2 Variation of spin concentration by immersion in pyridine at 140°C for 3 hours and by wash with methanol and N-hydrochloric acid

Fig. 3 Variation of spin concentration by immersion in cyclohexanone at 140°C for 3 hours and by wash with methanol and N-hydrochloric acid

の場合70~80%, ピリジンおよびシクロヘキサノンの場合50~60%にも達するが*, 相対スピン濃度の変化は常温処理の場合と同様に石炭化度ときわめて密接に関連していることがわかる**。また Fig. 1, 2 および 3 の各曲線の形にはそれぞれ特徴があり, ピリジンはエチレンジアミンに比して全体に作用が緩徐であつて, しかも粘着炭に対してのみ比較的強い作用をもち, シクロヘキサノンはC78%附近の低石炭化度炭にも効果をもつことがわかる。

3-2-2 相対スピン濃度変化の可逆性

エチレンジアミン, ピリジンあるいはシクロヘキサノンで処理した試料をメタノールと塩酸で洗浄し, その相対スピン濃度を同じく Fig. 1, 2 および 3 に●印で示した。これらの点は図上において散らばつていようにみえるが, 高松炭を除外すると試料の石炭化度と一応関連のある配列をしている。このことは●印と○印との差 (Δ , スピン濃度変化の可逆的部分) を点綴するとより明らかであろう。すなわち, 可逆的部分

Table 1 Characteristics of ESR

No.	Origin	C % (d. a. f.)	In air		Ethylene diamine				Pyri	
					140°C, 3hr		After wash		140°C, 3hr	
			ΔH_{msl}	ΔH	ΔH_{msl}	ΔH	ΔH_{msl}	ΔH	ΔH_{msl}	ΔH
1	Tempoku	72.7	5.8	9.4	6.4	9.2	6.7	8.4	5.6	7.2
2	Chikubetsu	76.8	6.8	9.1	6.8	7.6	6.9	9.3	5.9	7.4
3	Taiheiyo	77.8	7.1	9.4	6.0	8.1	6.6	8.8	5.8	7.7
4	Kashima	78.1	7.6	9.8	6.3	7.7	6.9	9.1	5.9	7.6
5	Takamatsu	79.8	7.4	9.5	6.0	9.2	7.3	7.9	6.1	7.6
6	Bibai	81.1	7.5	9.8	6.2	7.6	7.3	9.3	6.0	8.3
7	Akabira	83.4	7.4	9.5	6.0	7.9	6.6	7.6	6.9	9.1
8	Miike	84.5	7.5	10.0	6.3	6.7	6.5	8.6	6.0	7.5
9	Yūbari	86.2	7.3	10.0	5.8	7.5	6.3	8.3	5.9	7.9
10	Southern Bell**	86.6	5.3	8.8	{4.2 1.1}	6.6	5.7	8.9	{4.7 1.5}	7.4
11	Hashima	87.2	7.0	9.1	6.1	8.9	6.8	9.1	5.8	8.1
12	Moura**	87.6	5.4	9.4	{4.9 1.2}	7.4	5.4	7.7	4.5	6.8
13	Michel**	88.4	6.7	9.9	{5.4 1.2}	7.2	{5.9 1.5}	7.8	6.0	8.1
14	New River**	89.0	6.6	9.9	{5.0 1.5}	7.7	{5.1 1.5}	7.5	5.5	8.6
15	Nishikawachi	89.8	6.9	10.3	6.4	9.2	6.8	8.8	6.7	9.8
16	Itmann**	90.7	6.1	9.4	{4.9 0.9}	7.2	{5.6 1.1}	8.3	{5.2 1.6}	8.9
17	Ōmine	93.2	4.9	7.5	4.0	6.0	4.2	6.4	4.3	6.4

* ΔH_{msl} and ΔH are given in Gauss.

** Composite signal was observed.

* 数個の試料についてさらに 2hr 加熱したが, 相対スピン濃度はほとんど変化しなかった。

** エチレンジアミンの場合には Moura 炭が, ピリジンおよびシクロヘキサノンの場合には高松炭が一般の傾向から離反している。Moura 炭の場合には複合スペクトルが現われ, その分離が困難であることによるものであろう。高松炭はこの場合に限らず種々の点で異常値を示すことが多い。これらの点については後に考察を加える。

は粘着炭に多いといえる。またピリジンの場合, 低石炭化度炭にあつては洗浄によつてスピン濃度が逆に減少する。同様の傾向はエチレンジアミンにあつては天北炭にみられる。

以上のように, 溶剤を加えて 140°C に加熱すると, この際にみられるスピン濃度の変化の一部は不可逆なものとなり, 洗浄によつては回復しない。

3-2-3 吸収線形の変化

ライン幅 (ΔH) およびピーク間ライン幅 (ΔH_{msl}) を Table 1 に示した。溶剤処理によつてライン幅が小さくなるのがわかる。この状況を常温処理の場合¹⁾のそれと比較すると、低石炭化度炭では大きな相違はないが、高石炭化度炭では変化の程度が大きいといえる。洗浄によつてライン幅は再び大きくなる傾向がみられるが、この回復の程度は常温処理の場合に比して小さい。

3-2-4 複合スペクトル

absorption spectra*

dine		Cyclohexanone		Quinoline	
After wash		140°C, 3hr		260°C 1.5hr	380°C 0.5hr
ΔH_{msl}	ΔH	ΔH_{msl}	ΔH	ΔH_{msl}	ΔH_{msl}
5.0	6.2	6.1	7.6	5.5	5.1
5.7	7.8	6.5	7.9	—	—
5.7	7.8	—	—	—	—
5.5	7.6	6.3	7.9	—	—
5.9	7.6	6.9	7.9	5.6	4.9
5.9	8.0	6.6	7.8	5.5	—
5.6	8.9	6.4	8.7	5.6	5.6
6.4	8.0	—	—	5.1	—
6.2	7.9	6.5	9.1	6.0	5.9
{4.4 1.5}	7.1	{4.8 1.8}	7.4	—	—
6.3	8.3	—	—	5.8	—
4.9	8.3	{4.9 1.5}	8.9	{5.1 1.3}	5.4
5.8	9.2	{6.5 1.1}	8.9	—	—
6.0	8.8	{5.2 1.7}	9.1	{4.5 0.8}	—
6.8	9.6	7.1	10.6	5.7	5.6
5.7	8.7	{5.6 1.3}	8.1	{3.4 1.2}	5.0
4.2	6.6	3.8	6.1	3.3	3.7

エチレンジアミンを加えて 140°C に加熱すると、Southern Bell, Moura, Michel, New River および Itmann 炭にあつては Fig. 4 に示すように幅の狭い異種のピークを含む複合スペクトルが現われた。ビリジンの場合には、Southern Bell, Moura および Itmann 炭に微弱な複合スペクトルがみられ、シクロヘキサノンの場合にも同様の複合スペクトルが観測された。これらの複合スペクトルは溶剤をメタノールと塩酸で

洗い去ると消滅し、スペクトルは旧に復する傾向がある。このような現象は、エチレンジアミンを常温で作用させた場合¹⁾にも Southern Bell と Moura 炭についてのみ認められたものである。2種のシグナルを完全に分離することができないので、これらピークの g 値の相違を検討できないが、Itmann 炭のスペクトルの変化はとくに顕著であるのでこのものについて若干の検討を行なつた。すなわち、Fig. 4 に示すスペクトルについて、幅広いピークと幅狭いピークにそれぞれ帰属する相対スピン濃度を計算すると約 9:1 の割合であり、両者を合したスピン濃度は Fig. 1 にみられるようにほとんど変化しない。Fig. 5 は両ピークの飽和効果を示したものである。図から明らかなように、エチレンジアミンを加えない原炭はマイクロ波電力 14mW 附近から飽和現象を示し、複合シグナルの幅広いピーク (B) は大体原炭に近い挙動を示すが、幅狭いピーク (A')* はきわめて飽和しがたい。したがつて、マイクロ波電力を大きくして行くとシグナルの形はますます鋭いものとなる**。Itmann 炭以外の石炭にみられた複合シグナルにも程度の差はあるが同様の飽和効果の差異がみられた。

3-3 キノリンおよびジメチルスルホオキシドの作用

3-3-1 キノリン

キノリンを加えて 260°C に 1.5hr 加熱した場合の相対スピン濃度変化を Fig. 6 に示した。比較的小数例が示されているに過ぎないが、C90%程度の高石炭化度炭に著しいスピン濃度の低下がおこる***。この 260°C に加熱した試料をさらに 380°C に加熱すると、一般に

* 複合シグナルの両ピークを図上で分離することが困難であつたので、次式に従つて A' を求め、この値を幅狭いピークのピーク間高さとした。

$$A' = A - B \cdot \frac{(\Delta H_{msl})_N}{(\Delta H_{msl})_B}$$

ただし、 ΔH_{msl} はいずれもマイクロ波電力 1.4mW で測定した値であつて、N および B はそれぞれ幅狭いピークおよび幅広いピークを意味する。なおマイクロ波電力はクライストロン出力が一定 (190 mW) であるとして、Attenuation の値から算出したものである。

** 飽和効果がピークによつて相違するから、厳密には両ピークに帰属するスピン濃度を比較できない。しかし、Fig. 5 において A'/B が低電力側ではほぼ一定であるから、この範囲内で測定すればスピン濃度の比較が可能であると思われる。

*** 天北炭の場合にはスピン濃度が増大し、260°C で 290%、380°C で 460%に達した。

Fig. 4 ESR derivative signals of Itmann Coal

Fig. 5 Saturation effect for Itmann coal heated with ethylene diamine at 140°C for 3 hours

スピンの濃度は増大する傾向を示す。Table 1 に ΔH_{msl} の変化を示したが、これらの場合にも線幅の減少が起こり、Moura, New River および Itmann 炭では複合シグナルが出現する。しかし、幅狭いピークの強度は小さく、いずれの石炭でも 380°C に加熱すると幅狭いピークは消滅する。夕張炭 (C86.2%) 以下の低石炭化度炭ではメタノールおよび塩酸で洗浄すると、スピン濃度が幾分増大したが (Fig. 6 ●印)、夕張炭以上の高石炭化度炭では 260°C で加熱した際に著しく膨潤し、全体がピッチ状となつて試料管の底に附着する

Fig. 6 Variation of spin concentration by immersion in quinoline at 260°C for one hour and by wash with methanol and N-hydrochloric acid

ため、洗浄することが不可能であつた*。したがって、スピン濃度変化の可逆性を検討することができなかった。

3-3-2 ジメチルスルホオキシド

天北炭、夕張炭および Itmann 炭にジメチルスルホ

* トルエンを加えて封管とし、150°C に加熱したがキノリンを溶かし出すことができなかった。

オキシドを加えて常温に放置したが、ESRスペクトルに変化を認めなかった。これを 120°C に 0.5hr 加熱すると、天北炭と夕張炭では線幅の低下とともに相対スピン濃度に変化がおこり、天北炭では 130%、夕張炭では 63% となった。Itmann 炭ではきわめて微弱な複合シグナルの出現が認められたが、他には大きな変化

は起こらなかった。

3-4 Southern Bell および New River 炭から採取された Vitrain および Fusain に対するエチレンジアミンの作用

それぞれの試料約 2mg を試料管中に精秤し^{*}、ESR を測定してそれぞれの絶体スピン濃度を求めた。標準

Table 2 Characteristics of ESR absorption spectra for macerals

Maceral	Number of spin per gram* ($\times 10^{-19}$)	ΔH_{msl} (Gauss)	
		In air	In ethylene diamine at 140°C for 3 hours
Vitrain (Southern Bell)	2.1	7.1	5.2
Fusain (Southern Bell)	1.3	6.5	{5.3 1.2}
Vitrain (New River)	1.6	5.9	{4.5 1.1}
Fusain (New River)	1.5	5.0	1.4

* observed in air.

試料としては DPPH で校正した石炭（太平洋炭）を用いた。つぎにエチレンジアミンを加え、140°C に 3hr 加熱したのち ESR を測定し、さらにこれをメタノールと塩酸で洗浄して ESR を測定した。各試料の ESR スペクトルの特徴を Table 2 に、ESR スペクトルを Fig. 7 に示した。Vitrain と Fusain を比較すると、空气中で測定された ESR スペクトルは、Fusain の方が幾分線幅 (ΔH_{msl}) が小さいが、両者の間に大きな相違はない。しかし、これらをエチレンジアミンで処理すると、Fusain の場合には線幅が著しく変化する。いずれの試料もそれぞれ Vitrite あるいは Fusite のみよりなるものではないが、Fig. 7 において、Southern Bell 炭の Vitrain は溶剤中でも鋭いシグナルの出現が微弱であり、また New River 炭の Fusain は同じく溶剤中で幅広いシグナルが微弱になることから考えて、これらのものはそれぞれ比較的純度の高いものであると判断される。また Table 2 に示すように、Southern Bell 炭の場合には Vitrain のスピン濃度が Fusain のそれより明らかに大きい、New River 炭の場合には著しい差異は認められない。

* セミマイクロ天秤を用い、1/50mg の精度で秤取した。

Microwave power: 1.5mW, Field modulation: 1.00 Gauss

Fig. 7 ESR derivative signals for macerals from Southern Bell and New River Coals

4. 考 察

本報告は前報¹⁾と密接に関連するものであるから、相互の関係を明らかにしながら各項目ごとに考察を加えよう。

4-1 相対スピンの濃度の変化

Fig. 1~3 に示されている相対スピン濃度変化と石炭化度との関係は、こまかい点の考察は後に譲るとして、概括的には従来から知られているところの石炭の溶剤抽出量、膨潤性あるいは熱軟化性などと石炭化度との関係と一致している。またエチレンジアミンが広範囲の石炭化度にわたって強力な作用を示し、ピリジンおよびシクロヘキサノンが比較的狭い範囲に対して作用を示すことは、これらの溶剤の抽出あるいは膨潤能力の相違^{9)~11)}によつて説明できる。

Fig. 6 は高石炭化度炭でもキノリンを加えて高温に熱すると、そのスピン濃度がはなはだしく変化することを示している。この場合 C80~87% の石炭が比較的小さな変化を示すに過ぎないことは一見奇異に感じられるが、活発な熱分解が起こらない温度領域でも加熱によつてスピン濃度が増大し (705 頁脚注参照)、かつその程度は石炭化度が低いほど大きいこと⁸⁾を考慮すると、容易に了解できることである。

石炭の溶剤による抽出は石炭の溶剤による膨潤と密

接な関係があり、また本実験は少量の溶剤を加えて行なわれたことを考慮すると、Fig. 1~3 および 6 に示されたスピン濃度の変化は石炭が溶剤により膨潤した結果生じたものと考えてよい。

Fig. 2 および 3 において、天北炭 (C72.6%) のスピン濃度が増大していることに關しては後に述べる。

高松炭 (C79.8%) は Fig. 2 および 3 にみられるように石炭化度による系統的傾向から離反し、ピリジンおよびシクロヘキサノンによつてスピン濃度に全く影響を受けない。このことは、高松炭がきわめて膨潤し難い特殊な構造をとつていることを示唆している。その具体的な状況についてはもとより論じ得る段階ではないが、共通試料* について行なわれた藤井ら⁹⁾ のヘリウム比重法による構造解析では C% の割に異常に芳香族炭素が多いことが示されており、この他にも高松炭の同傾向の特殊性を指摘した研究は多くある^{10)~12)}。

4-2 相対スピン濃度変化の可逆性

Fig. 1~3 において、●は洗浄後の相対スピン濃度を示したものである。常温で溶剤を作用させた場合には Table 3 のようにスピン濃度変化は洗浄によつてほとんど完全に旧に復するが**、140°C に加熱すると

Table 3 Relative spin concentration of vitrains observed after immersing in ethylene diamine at room temperature for 7 days, after washing with methanol and dilute hydrochloric acid and in vacuum of 10^{-5} mmHg

No.	Origin	Relative spin concentration (%)*		
		In ethylene diamine	After washing	In vacuum
1	Tempoku	200	104	—
3	Taiheiyō	79	98	96
6	Bibai	45	97	96
8	Akabira	38	92	95
9	Yūbari	62	95	98
10	Southern Bell	?	100	106
11	Hashima	77	97	94
12	Moura	92	103	99
15	Nishikawachi	106	100	103
17	Ōmine	124	105	—

* Based on the spin concentration observed in air.

相対スピン濃度変化の一部が不可逆になることがわかる。

常温処理によるスピン濃度の減少は、この変化が可逆的であることから、軽度の膨潤によつてスピンス

* 石炭技術研究所で調製され、グループ研究の試料として各所に配分されたものである。

** 前報ではピーク間高さの変化で示してある。これを相対スピン濃度に換算して Table 3 に示した。

ピン相互作用を可能にするような溶媒和したコンプレックスが生成するためであると解釈される。これを高温に処理するとさらに膨潤の程度が高くなり、一部でスピンスピンの結合が可能になって不可逆的なスピンの濃度の減少が起こるものと考えられる。もつとも、この場合ラジカルによる溶剤からの水素引き抜き反応が起こり、生成した溶剤ラジカルが再結合するとする機構も考えられないことはない。ここに用いた 3 種の溶剤の中で最も水素引き抜きを受け易いものはエチレンジアミンであり、つぎにシクロヘキサノンであると考えられるが、ピリジンはきわめてこの反応を受け難いと思われる。Fig. 1~3 において、エチレンジアミンによる不可逆的なスピンの濃度低下は最も大きい、他の溶剤によるそれと比較して格段に大きいものではなく、むしろ水素引き抜きを受け難いと思われるピリジンの場合にも 40% に達する不可逆的な変化がみられることから考えて、いずれの場合にも水素引き抜き機構は優位のものではないと考えられる。

4-3 低炭化度炭にみられるスピンの濃度の増大

Fig. 2 および 3 において、天北炭 (C72.7%) は溶剤処理によつてスピンの濃度が増大することが示されている。この現象はエチレンジアミンの場合にも常温において認められ、アンモニアあるいは酸性アルカリなどを加えても同じ傾向が認められることから、セミキノ型アニオンラジカルの生成が原因であると考えた¹⁾。本実験の結果によれば、塩基でないシクロヘキサノンやジメチルスルホキシドにも同様の現象がみられる。しかし、その程度は小さいものであり、これらの溶剤でみられるものは吸着酸素の離脱によるものと考えてよいと思われる。エチレンジアミンの場合、高温処理をした本実験ではスピンの濃度の増大は認められなかったが、Fig. 1 に示すように洗浄によつてスピンの濃度の減少が起こった。この現象は Fig. 2 ピリジンの場合に 4 種の低炭化度炭にみられる。このスピンの濃度の減少は洗浄によつて回復する可逆的なスピンの濃度の増大が併発していることを示すものと考えられる。したがって低炭化度炭にあつては、その官能基に由来するスピンの濃度の変化があるものと考えられる。

4-4 複合シグナル

複合シグナルは 3-4 に述べられた実験結果より、Fusite に関係したものであると考えられる。

本研究に用いた試料は、前述のように石炭技術研究所で調製されたものであるが、その組織分析結果によると、天北炭と大嶺炭を除いてすべての日本炭は

Fusite を含んでおらず、これに対して外国炭はすべて Fusite を含んでいる²⁾。本実験においては、天北炭と大嶺炭を含めてすべての日本炭に複合シグナルを認めなかったのに対して、外国炭のすべてに複合シグナルを認めた。本実験に用いたものと同一の試料を用いた豊田らの研究¹³⁾では、これらの石炭を高真空中で脱ガスすると、日本炭には複合シグナルは現われないがすべての外国炭には複合シグナルが出現すると報告されている。同氏らは、この複合シグナルが空気に敏感なスピンセンターの存在に起因するとしたが、H. L. Retcofsky ら¹⁴⁾はやはり高真空中で脱ガスすると複合シグナルが出現することを認め、空気に敏感な幅狭いシグナルは介在する Fusite によるものと考えている。一方 D. E. G. Austen ら¹⁵⁾は組織成分の ESR の特徴を検討し、Fusite は他の成分にくらべて一般にスピン濃度が大であり、その吸収線幅は著しく小さいが、その ESR シグナルは吸着酸素によつて著しく影響を受けると述べている。

エチレンジアミンおよびその他の溶剤が、石炭を膨潤させる以外に吸着酸素と置換する働きをもっているであろうことは前報¹⁾にも述べたが、上述の Fusite に関する諸知見を総合して考えると、溶剤処理によつて出現する複合シグナルは試料に介在した Fusite あるいは他の不活性組織成分に由来するものであると考えられる。Fusite が空気に敏感な鋭い ESR シグナルを与える理由については明らかでないが、この鋭い吸収が著しく飽和しがたいこと (Fig. 5 参照)、700°C 以上に熱処理した炭素類が同じく飽和しがたい事実¹⁶⁾ならびにある種のカーボンブラックが同様の溶剤処理によつて鋭いピークを含む複合シグナルを与えること¹⁷⁾などを考え合わせると、これら鋭い ESR シグナルを与えるスピンセンターは縮合芳香族環に関連するもののように思われる。

〔謝 辞〕

本研究はグループ研究の一環として行なわれたものである。試料石炭と研究費の一部を提供された石炭技術研究所に謝意を表するとともに、本田英昌博士を始め有益な示唆を与えられた石炭研究グループの諸氏に謝意を表します。とくに Fusite の問題に関し有益な討論を与えられ試料の顕微鏡観察をお引き受け頂いた木村英雄博士に深く感謝致します。

文 献

- 1) 横川親雄, 燃協誌, 46, 903 (1967)
- 2) 杉村秀彦, 大沢祥弘, 畑見正男, 佐藤春三, 本田

- 英昌, *ibid.*, 45, 199 (1966)
- 3) Y. Sanada, H. Honda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 1, 358 (1962)
- 4) 新村唯治, 燃研報告, No. 14 (1932)
- 5) I. G. C. Dryden, *Fuel, Lond.*, 30, 29, 145, 217 (1951); 31, 176 (1952)
- 6) 馬場有政, 渡部俊美, 燃研報告, No. 47 (1941)
- 7) Y. Sanda, H. Honda, *Fuel, Lond.*, 45, 451 (1966)
- 8) 横川親雄, 未発表
- 9) 藤井修治, 戸叶浩敬, 新畑俊治, 燃協誌, 45, 434 (1966)
- 10) 藤井修治, 新村正明, *ibid.*, 46, 474 (1966)
- 11) 大沢祥弘, 藤代稔, 角田鉄之助, 藤井修治, 日本化学第21年会講演 (1968)
- 12) 藤井修治, 谷田部省三, 日本化学会第21年会講演 (1968)
- 13) 豊田貞治, 菅原幸子, 本田英昌, 燃協誌, 45, 876 (1966)
- 14) H. L. Retcofsky, J. M. Stark, R. A. Friedel, 私信 (Presented in part at the 1967 Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy)
- 15) D. E. G. Austen, D. J. E. Ingram, P. H. Given, C. R. Binder, L. W. Hill, *Coal Science, Advances in Chemistry Series*, p. 344 (1966) American Chemical Society Publications, Washington D.C.
- 16) 豊田貞治, 燃協誌, 45, 422 (1966)
- 17) 横川親雄, 未発表

Chemical Structure and Properties of Heat Treated Coal in the Early State of Carbonization (XI)

—Electron Spin Resonance Study of Solvent Action at High Temperature of Coal—

by Chikao Yokokawa

(Kyoto University, Faculty of Engineering)

SYNOPSIS:—Seventeen kinds of vitrains in different ranks were heated at 140°C for three hours in ethylene diamine, in pyridine and in cyclohexanone and the variation of ESR absorption spectra were examined. Spin concentration for individual coals decreased considerably excepting the case of a brown coal, and the degree of the variation seemed to be closely connected with the rank of coals in the same way as that observed after immersing in solvents at room temperature (cf. This Journal 46, 903 (1967)). A part of the decrease in spin concentration was irreversible and still remained after washing the treated coal with methanol and dilute hydrochloric acid, on the contrary of the fact that the variations caused by solvents at room temperature were almost entirely reversed by the washing. It is considered that the reversible decrease is due to the spin-spin interaction and that the irreversible decrease takes place as a result of the spin-spin coupling. Such a mechanism for the irreversible decrease as that a part of spin centres abstracts hydrogen atom from the solvent molecules and the solvent radicals thus formed recombine with each other, seems to be ruled out because the irreversible decrease caused by the different solvents shows no noticeable difference, even though the radical trapping effect of these solvents is considered to be different considerably.

It was suggested by an experimental result that the narrow component of the composite signals observed previously originates from the fusite immingled with the vitrains.